

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-246551

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 7 D 321/00		C 0 7 D 321/00	
B 0 1 J 23/18		B 0 1 J 23/18	X
C 0 7 D 493/08		C 0 7 D 493/08	C
493/18		493/18	
493/22		493/22	
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-64449

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月27日

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 田中 康隆

静岡県浜松市富塚町278-1 Park W

ood KI2B号

(72) 発明者 北澤 直史

静岡県浜松市住吉町34-27 ヴィンテージ

102

(74) 代理人 弁理士 筒井 知

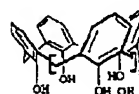
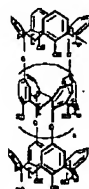
(54) 【発明の名称】 カリックスアレーンを構成要素とするチューブ状化合物

(57) 【要約】

【課題】 簡単な化学合成により、カーボンナノチューブに類似する新しいタイプの化合物、特に、その直径と長さが制御されたチューブ状化合物を提供する。

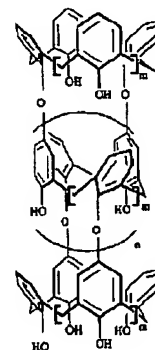
【解決手段】 下記の式 (A) で表されるチューブ状化合物。式 (A) 中、 n は 0~8 (好ましくは 0~3) の整数、 m は 1~3 の整数 (好ましくは 1 または 3) を示す。有機溶媒中で、カリックス〔4〕アレーン、カリックス〔5〕アレーン、またはカリックス〔6〕アレーンを金属塩触媒 (特にビスマス酸ナトリウム) の存在下に 75~180 °C に加熱して縮合重合させることによって得られる。

【化1】



1

金属塩触媒



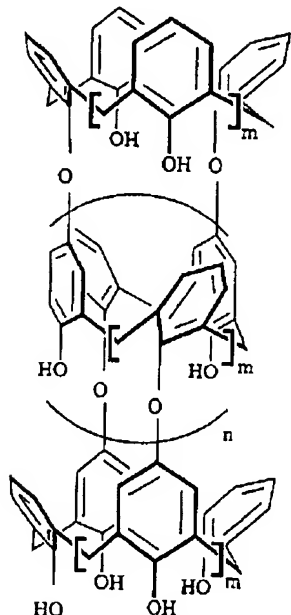
2

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(A)で表されることを特徴とする化合物。

【化1】



(式(A)中、nは0～8の整数、mは1～3の整数である。)

【請求項2】 nが0～3の整数、mが1または3であることを特徴とする請求項1の化合物。

【請求項3】 請求項1または請求項2の化合物を製造する方法であって、有機溶媒中で、カリックス〔4〕アレーン、カリックス〔5〕アレーン、またはカリックス〔6〕アレーンを金属塩触媒の存在下に75～180℃に加熱して縮合重合させることを特徴とする方法。

【請求項4】 金属塩触媒としてビスマス酸ナトリウムを用いることを特徴とする請求項3の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カーボンナノチューブに類似の新規な分子(化合物)に関し、詳述すれば、カリックスアレーンを構成要素とするチューブ状化合物とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 カーボンナノチューブは、ベンゼン環をつなげたグラファイトのシートがチューブ状(円筒状)に丸まった構造から成り、①直径がサブナノメートル、②円筒でらせん構造、③サイズが分子とバルクの間である等のユニークな形状を有しているために、研究対象として広範囲の研究者に興味を持たれているとともに、新しい機能性材料として応用展開も期待されている。例えば、最近、単層のナノチューブの直径を制御することにより、その電気的特性(金属性になるか、半導体状態になるか)が顕著に変化することが報告されている(Natu

2

re, 391, 59(1998); Nature, 391, 62(1998))。

【0003】 しかしながら、カーボンナノチューブは、その当初の発見(Nature, 354, 56(1991))以来、専ら、アーク放電法やパルスレーザ法のような大量のエネルギーを消費する気相法によって製造されており、また、その多くは研究の過程で偶然の産物として得られたものである。特に、上述の文献で示唆に従ってカーボンナノチューブの直径(さらにはその長さ)を制御し得るような方法は未だ確立されていない。

10 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、比較的簡単な化学合成により、カーボンナノチューブに類似する新しいタイプの化合物、特に、その直径と長さが制御されたチューブ状化合物を提供することにある。

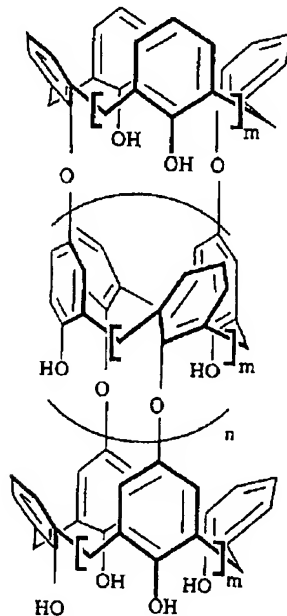
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、環状化合物の1種として知られているカリックスアレーンを用いることにより上記の目的を達成したものである。すなわち、本発明は、下記の一般式(A)で表されることを特徴とするチューブ状化合物を提供する。

20

【0006】

【化2】



40

【0007】 式(A)中、nは、0～8の整数を示すが、一般的には0～3の整数である。また、mは、1～3の整数であるが、一般的には1または3である。さらに、本発明は、上記の一般式(A)の化合物を製造する方法であって、有機溶媒中で、カリックス〔4〕アレーン、カリックス〔5〕アレーンまたはカリックス〔6〕アレーンを金属塩触媒の存在下に75～180℃の加熱して縮合重合させることを特徴とする方法も提供する。本発明の方法を実施するのに好ましい金属塩触媒は、ビスマス酸ナトリウムである。

50

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のチューブ状化合物の構成単位となるカリックスアレーンとは、複数個のフェノール単位がメチレン基を介して結合した環状オリゴマーであり、フェノール単位の数(X)に応じてカリックス〔X〕アレーンと称される。

【0009】フェノール単位の数(X)としては、3～8のものが一般に知られているが、本発明のチューブ状化合物は、カリックスアレーンのうち、カリックス〔4〕アレーン、カリックス〔5〕アレーンまたはカリックス〔6〕アレーン(すなわち、式(A)において、mが1～3の整数)を構成単位とするものである。チューブ状化合物の合成の容易さからは、カリックス〔4〕アレーンおよびカリックス〔6〕アレーン(すなわち、式(A)においてmが1または3)が好ましい。カリックスアレーンのフェノール単位においてOH基またはメチレン基が結合している部位以外の部位は、一般に無置換であるが、必要に応じて、従来から知られているような各種の置換基を有するカリックスアレーンを用いてもよい。

【0010】本発明に従えば、このようなカリックスアレーンを原料とし、簡単な化学合成により、直径と長さが制御されたチューブ状化合物を得ることができる。すなわち、得ようとするチューブ状化合物の直径の大きさに応じて、カリックス〔4〕アレーン、カリックス〔5〕アレーンまたはカリックス〔6〕アレーンを用い、これと金属塩触媒とを有機溶媒に溶解し、75～180℃に加熱すると、ポリエーテル化、すなわち、カリックスアレーンのフェノール単位の1つおきの水酸基を介してカリックスアレーン構造が縦方向に結合(縮合重合)した式(A)の化合物が得られる(図1参照)。

【0011】反応時間は、一般に20～30時間であり、これによって一般に、式(A)におけるnが0～3に相当する2量体～5量体、すなわち2～5個のカリックスアレーン構造が縦方向に結合したチューブ状化合物が得られる。反応条件を変化させることにより(特に、反応時間を長くすることにより)、nがさらに大きいチューブ状化合物、例えば10量体から成るチューブ状化合物(すなわち、式(A)においてnが8)を得ることもできる。反応に用いる有機溶媒としては、一般に、ベンゼン、トルエンまたはキシレンのような芳香族炭化水素が好ましい。また、触媒としては、基本的にはポリエーテル化反応に使用される金属塩触媒(例えば、塩化第1銅)が使用可能であるが、本発明者は反応効率の点からビスマス酸ナトリウムが特に優れていることを見出している。反応後は、カラムクロマトグラフィーのような分離手段により、それぞれの大きさのチューブ状化合物を分離することができる。

【0012】以上のような方法によって得られた化合物が式(A)のような構造を有することは、質量スペクト

ル解析およびNMRスペクトル解析により確認されている(後述の実施例参照)。本発明のチューブ状化合物は、数個の芳香環から成り自由度が小さい環状構造を有するカリックス〔4～6〕アレーンが縦方向に結合して構成されているので、単層のカーボンナノチューブに類似した構造を有し、しかもその直径が一定に制御されている。例えば、カリックス〔4〕アレーンから構成される本発明のチューブ状化合物は約0.2 nmの直径を有し、また、カリックス〔6〕アレーンから構成される本発明のチューブ状化合物は約0.7 nmの直径を有する。さらに、本発明のチューブ状化合物はその長さも制御されている。

【0013】かくして、本発明のチューブ状化合物は、チューブを構成する各カリックスアレーンの芳香環(ベンゼン環)の π 電子間の相互作用に基づく新しいタイプの機能性材料としての用途が期待される。例えば、本発明のチューブ状化合物の紫外-可視スペクトル解析によれば該化合物の縦方向に沿って電気伝導が生じることが示されており、本発明のチューブ状化合物が電子材料として使用され得ることが理解される。

【0014】

【実施例】以下に、本発明の特徴をさらに明らかにするため実施例を示すが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

実施例1：チューブ状化合物の合成

冷却用コンデンサを備えたフラスコに、カリックス〔4〕アレーン(1) 0.1g (0.235mmol)とビスマス酸ナトリウム0.94g (3.36mmol)、溶媒としてベンゼンまたはトルエン3.7mlを加え、窒素気流下26.5時間、110℃において加熱還流を行った。加熱終了後、フラスコ内の混合物をろ過し、ろ紙に残ったものをクロロホルムで洗浄した。さらにろ紙に残っているものを水に懸濁させ、その懸濁液に塩酸を加え生成していると考えられる有機ナトリウム塩の加水分解を行った。この懸濁液をろ過し、ろ紙上の残渣を水で洗浄し次にトルエンで洗浄した。有機層すべてを一緒にし、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、系から溶媒を除き真空乾燥を行った。収量49.7mg、回収率は47.7%であった。この状態での薄層クロマトグラフ(シリカゲル、溶媒：クロロホルム/ヘキサン=1/1)を測定すると、原料(Rf=0.55)の他に2量体(2：n=0、Rf=0.45)、3量体(2：n=1、Rf=0.3)、4量体(2：n=2、Rf=0.25)、5量体(2：n=3、Rf=0.18)6量体(2：n=4、Rf=0.7)と考えられるスポットが観測された(図1参照)。このほかに原点にもスポットが観測された。この混合物を直径1cmのクロマト管を用い、カラムクロマト分離(シリカゲル、溶媒：ヘキサシクロロホルム)を行い、原料(15.3mg)、2量体(11.6mg)、3～n量体(21.2mg)に分離した。

【0015】実施例2：合成したチューブ状化合物の同

Carboxyl
Salt

Benzene
Toluene
Xylene

定

1) 質量スペクトル解析

実施例1により2~5量体($n=0\sim3$)までの分子(化合物)が生成していることをMALDI-TOF質量分析法で確認した(図3参照)。図3中、分子量425.52のシグナルは未反応の原料1+ H^+ (計算値425.17)、分子量447.71のシグナルは未反応の原料1+ Na^+ (計算値447.16)、分子量845.32のシグナルは2($n=0$)+ H^+ (計算値845.31)、分子量1266.45のシグナルは2($n=1$)+ H^+ (計算値1265.45)、分子量1687.5のシグナルは2($n=2$)+ H^+ (計算値1685.58)、分子量2108.2のシグナルは2($n=3$)+ H^+ (計算値2105.72)と帰属できる。 $n=1$ 以上の1~2質量ユニットの誤差は、低分子領域(およそ155質量ユニット付近)で質量を検定していることによる誤差と考えられる。分子量2530付近に2($n=4$)+ H^+ (計算値2525.86)と考えられるシグナルも観測できるが、このデータのみからは存在は確定できない。

【0016】2) NMRスペクトル解析

実施例1において単離できた2量体(2: $n=0$)について 1H -NMR(図4参照)、COSYスペクトル(図5参照)より構造の詳細な検討を行った。図中0~2.5ppm付近のシグナルは、水を含めた目的分子とは無関係のシグナルである。3.75および4.25ppmにベンゼン環架橋部位のメチレンのプロトンのシグナルが観測できる。積分値はそれぞれ4プロトンである。6.71ppmにベンゼン環のHa、7.02ppmにベンゼン環のHb、10.21ppmに水酸基のプロトンがそれぞれ6:16:6のプロトン比で観測される(図2参照)。このプロトン比からも明らかに、1の2量体(2: $n=0$)が生成していると結論できる。1には4つの水酸基が存在するが向かい合った2つの水酸基と、もう一つの1分子の向かい合ったベンゼン核の水酸基の2つのパラ位が反応しエーテル結合を生成する。つまり2($n=0$)の中の1の4つのベンゼン核のうち対面した2つが平行、もう一方対面した2つは斜めに傾いた構造をとっていることが強く示唆される。COSYスペクトル(図5)は、HaとHbの相関関係を示しており、HaとHbは化学結合で直接隣

り合ったふたつの炭素にそれぞれ結合しているプロトンであることを示している。図6に3~5量体(2: $n=1\sim3$)の 1H -NMRを示した。基本的に同様のスペクトルパターンを示すことから式(A)で示される骨格を有していることが確認された。

【0017】実施例3: チューブ状化合物の特性測定
実施例1で用いた原料1(カリックス〔4〕アレーン)、および合成した2量体(2: $n=0$)、3~5量体(2: $n=1\sim3$)の紫外-可視光領域における吸収スペクトルを測定した(図7、図8および図9参照)。原料1で見られる277nmのベンゼン環の $\pi-\pi^*$ に帰属される吸収帯は、2量体あるいは3~5量体では明らかに長波長側に広がっている。このことは2量体あるいは3~5量体中の1同士のベンゼン環の π 電子- π 電子の相互作用を示唆するものであり、生成している化合物(分子)縦方向に電気伝導が起こっていることを示している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のチューブ状化合物の合成スキームを概示するものである。

【図2】原料カリックスアレーンおよび本発明のチューブ状化合物について、そのNMRスペクトルを解析するために、特にプロトンの相対位置を示した化学構造式である。

【図3】本発明のチューブ状化合物の質量スペクトルを示す。

【図4】本発明のチューブ状化合物(2量体)のNMRスペクトル(1H -NMR)を示す。

【図5】本発明のチューブ状化合物(2量体)のNMRスペクトル(COSYスペクトル)を示す。

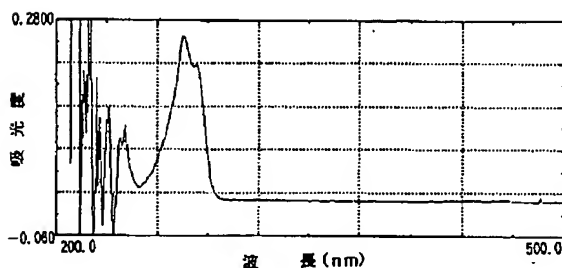
【図6】本発明のチューブ状化合物(3~5量体)のNMRスペクトル(1H -NMR)を示す。

【図7】原料であるカリックス〔4〕アレーンの紫外-可視吸収スペクトルを示す。

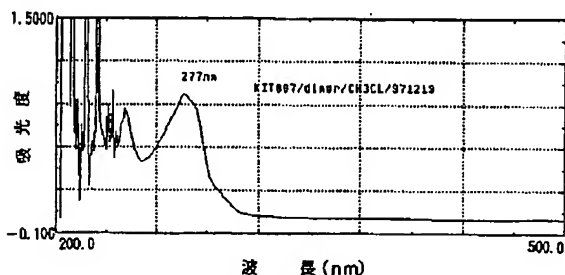
【図8】本発明のチューブ状化合物(2量体)の紫外-可視吸収スペクトルを示す。

【図9】本発明のチューブ状化合物(3~5量体)の紫外-可視吸収スペクトルを示す。

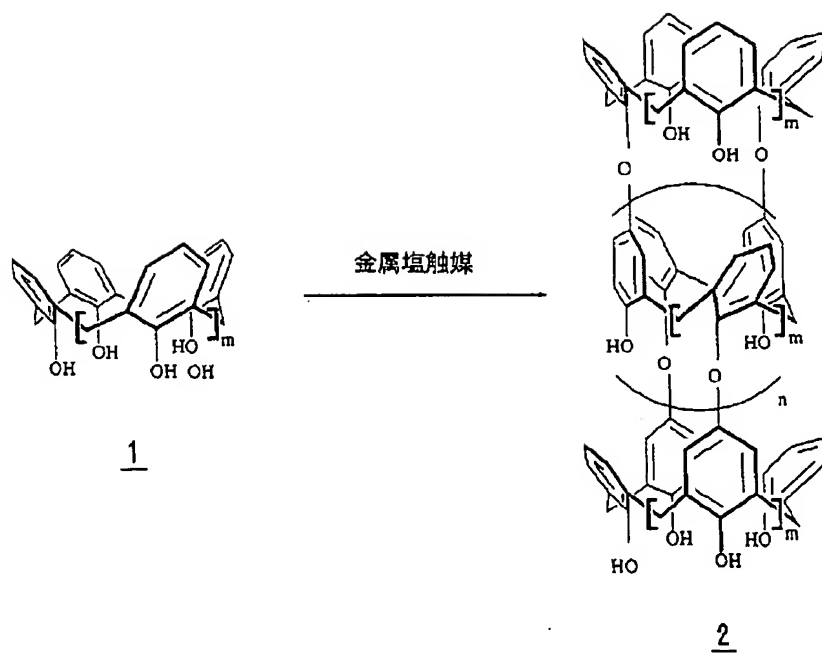
【図7】



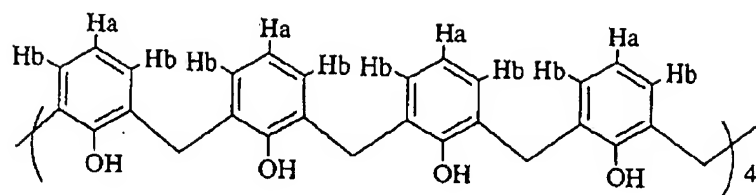
【図8】



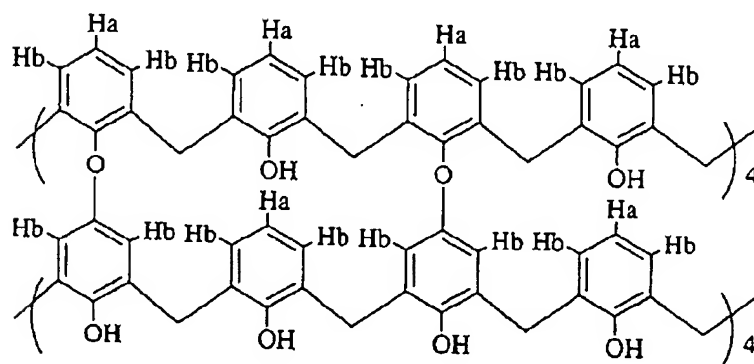
【図1】



【図2】



1: Ha/Hb/OH = 3/6/3

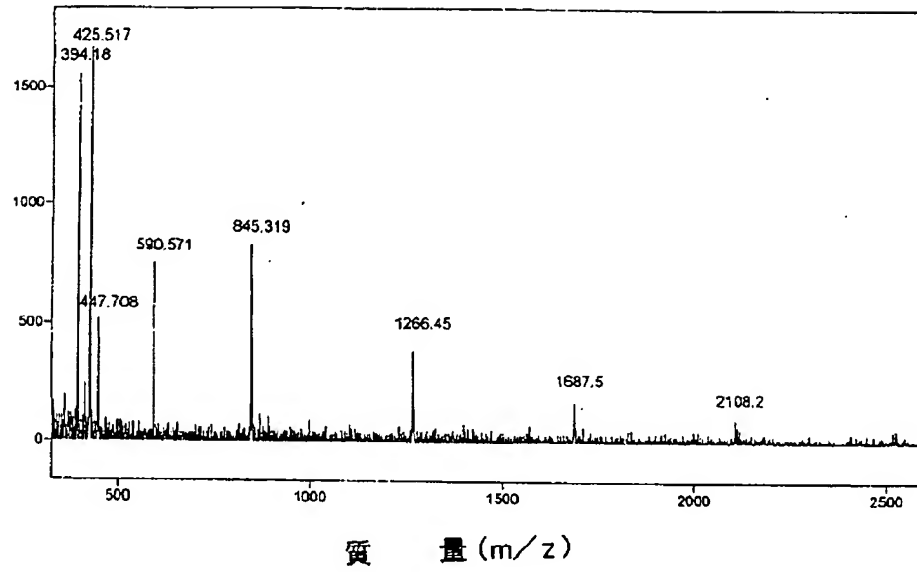


2 (n=0): Ha/Hb/OH = 3/8/3

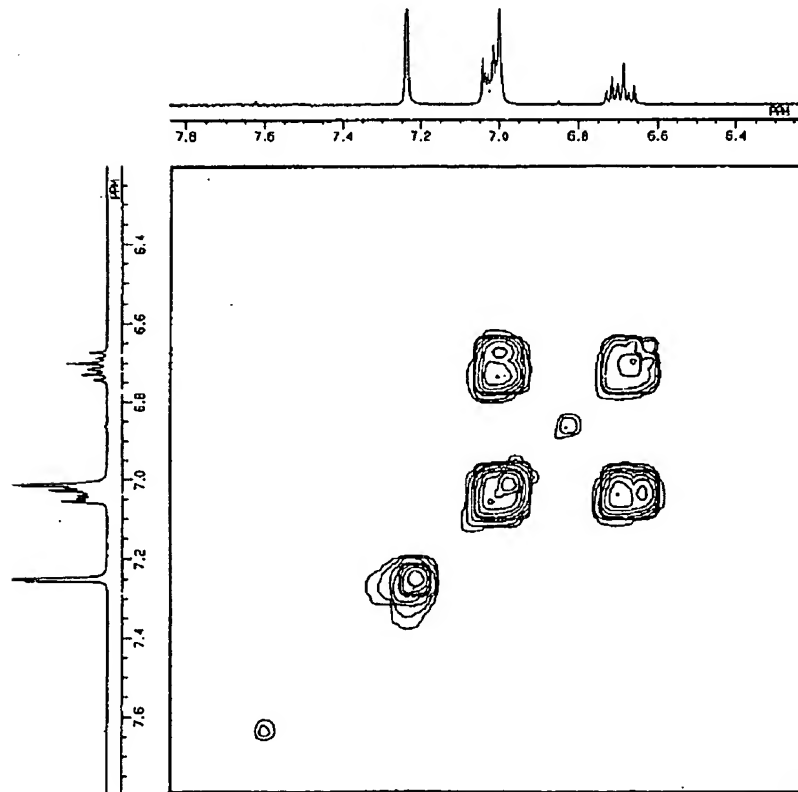
(6)

特開平11-246551

【図3】



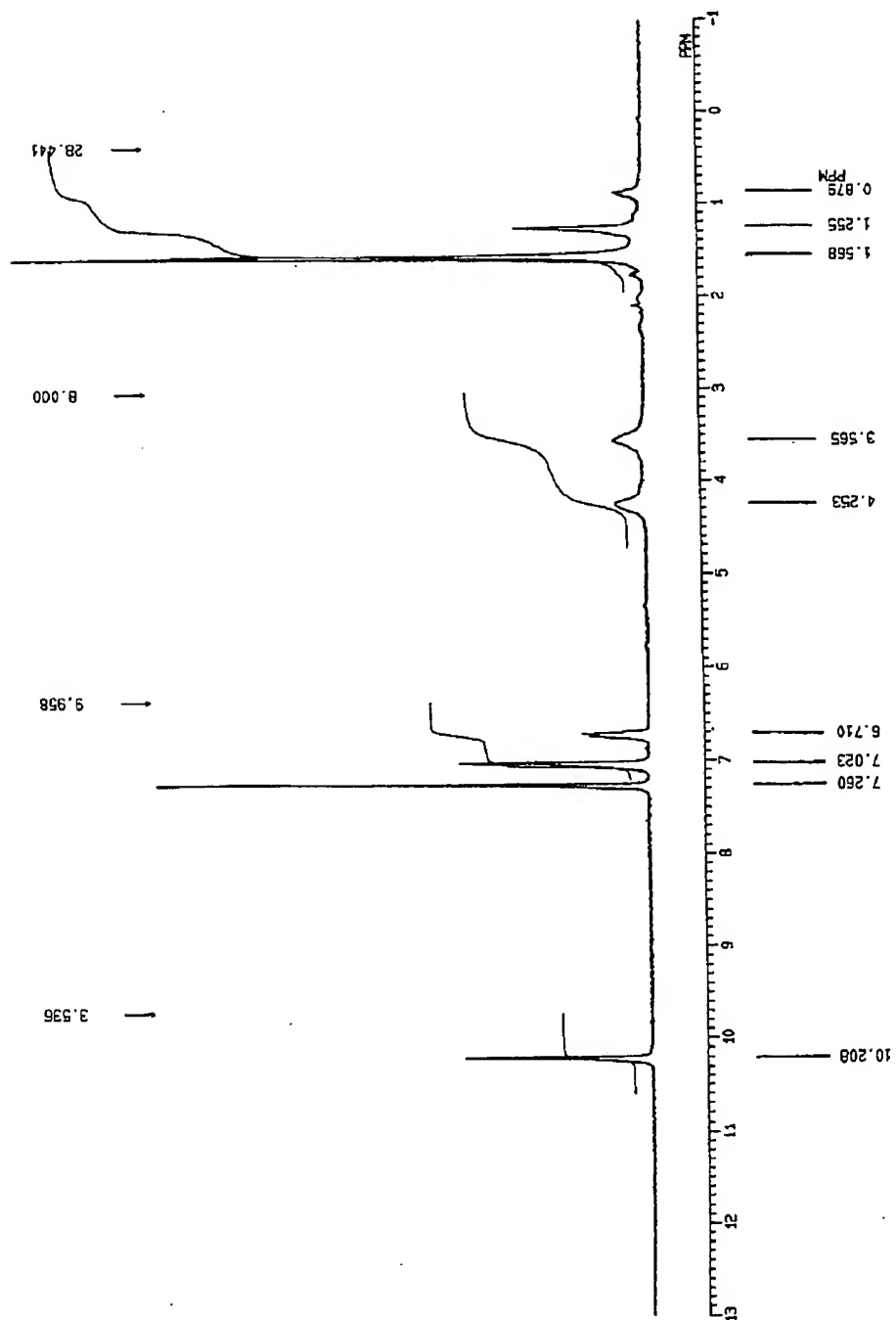
【図5】



(7)

特開平11-246551

【図4】



Chemical structure of 1,2,3,4,5-pentachlorobenzene is shown in the inset. The spectrum displays the following peak assignments (ppm):

Chemical Shift (ppm)
10.203
7.250
7.029
6.701
4.258
3.487
3.353
2.313
2.170
1.602
1.476
1.350
1.224
1.098
0.972
0.846
0.720
0.594
0.468
0.342
0.216
0.090
0.000

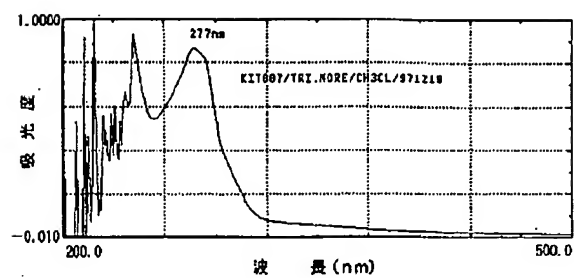
The main spectrum shows the following peak assignments (ppm):

Chemical Shift (ppm)
31.294
5.580
11.976
2.000

(9)

特開平11-246551

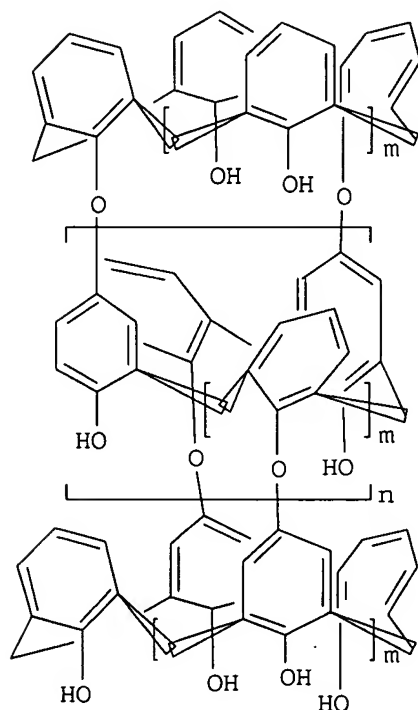
【図9】



=> d 14 all 55

L4 ANSWER 55 OF 102 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS
AN 1999:579158 CAPLUS
DN 131:214306
TI Preparation of compounds having tubular structure consisting of
calixarenes
IN Tanaka, Yasutaka; Kitazawa, Naoshi
PA Foundation for Scientific Technology Promotion, Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.
CODEN: JKXXAF
DT Patent
LA Japanese
IC ICM C07D321-00
ICS B01J023-18; C07D493-08; C07D493-18; C07D493-22
CC 28-23 (Heterocyclic Compounds (More Than One Hetero Atom))
FAN. CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 11246551	A2	19990914	JP 1998-64449	19980227
	JP 3290623	B2	20020610		
PRAI	JP 1998-64449		19980227		
OS	CASREACT 131:214306				
GI					



I

AB **Calixarene** compds. (I; $n = 0-8$; $m = 1-3$), which have a carbon **nanotube**-like tubular structure with controlled length and diam., are prep'd. by condensation-polymer. of calix[4]arenetetrol,

p-H-calix[5]arene, or p-Hcalix[6]arene in the presence of a metal salt in org. solvent under heating at 75-180.degree.. Thus, 0.1 g calix[4]arenetetrol and 0.94 g sodium bismuthate were refluxed in 3.7 mL toluene at 110.degree. for 26.5 h and filtered through a filter paper. The residue on the filter paper was suspended in H2O, treated with HCl to hydrolyze the presumably formed org. sodium salt, and filtered through a filter paper, followed by washing the residue on the filter paper with water and then with toluene. The combined org. layers dried over anhyd. Na2SO4 and after evapg. the solvent, dried in vacuo to give, after silica gel chromatog., 11.6 mg dimer I (m = 1, n = 0) and a mixt. of tri-, tetra-, and pentamer (m = 1; n = 1, 2, 3) (21.2 mg). In these di- to pentamers, the UV-visible absorption bands attributed to .pi.-.pi.* of

the

benzene ring shifted from 177 nm of the starting material to longer wavelength bands, which suggests .pi. electron-.pi. electron interaction between benzene rings and elec. conductance occurs along the longitudinal direction of the mols.

ST **calixarene** tubular structure prepn; condensation polymn

calixarene 213

IT Polymerization catalysts

(condensation, sodium bismuthate; prepn. of compds. having tubular structure consisting of **calixarenes** by condensation polymn. of **calixarenes**)

IT Polymerization

(condensation; prepn. of compds. having tubular structure consisting

of

calixarenes by condensation polymn. of **calixarenes**)

IT Metacyclophanes

RL: PRP (Properties); RCT (Reactant); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent)

(prepn. of compds. having tubular structure consisting of

calixarenes by condensation polymn. of **calixarenes**)

IT 242816-48-4P 242816-49-5P 242816-50-8P 242816-51-9P

RL: PRP (Properties); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)

(prepn. of compds. having tubular structure consisting of

calixarenes by condensation polymn. of **calixarenes**)

IT 12232-99-4, Sodium bismuthate 74568-07-3 83933-03-3 96107-95-8

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(prepn. of compds. having tubular structure consisting of

calixarenes by condensation polymn. of **calixarenes**)

=>

WEST**End of Result Set**☐ **Generate Collection** **Print**

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Sep 14, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1999-574367

DERWENT-WEEK: 200241

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Tubular compound having calixarene as elemental component

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

KAGAKU GIJUTSU SHINKO JIGYODAN

KAGAN

PRIORITY-DATA: 1998JP-0064449 (February 27, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 11246551 A	September 14, 1999		009	C07D321/00
<u>JP 3290623 B2</u>	June 10, 2002		009	C07D321/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 11246551A	February 27, 1998	1998JP-0064449	
JP 3290623B2	February 27, 1998	1998JP-0064449	
JP 3290623B2		JP 11246551	Previous Publ.

INT-CL (IPC): B01 J 23/18; C07 D 321/00; C07 D 493/08; C07 D 493/18; C07 D 493/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11246551A

BASIC-ABSTRACT:

A compound of formula (A) is claimed:

n = 0 to 8; and m = 1 to 3.

ADVANTAGE - A novel type compound analogous to carbon nanotube, especially a tubular compound whose diameter and length are controlled, can be provided by a relatively simple chemical synthesis.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/9

TITLE-TERM S: TUBE COMPOUND CALIXARENE ELEMENT COMPONENT

DERWENT-CLASS: E13 J04

CPI-CODES: E06-A03; J04-X;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

D011 D013 D021 D023 D024 D025 D029 D240 H4 H405